

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

УДК 541.64:536.6:543.544

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*A. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов*

Методом газовой хроматографии изучены параметры смешения полизобутилена и полибутилметакрилата с гексаном, гептаном, циклогексаном, бензолом, этилацетатом и четыреххлористым углеродом. Показано хорошее совпадение результатов хроматографического метода с литературными данными. Рассчитаны константы взаимодействия Флори — Хаггинаса и параметры взаимодействия между молекулами растворителей и сегментами полимера. Изучены закономерности изменения этих параметров с температурой.

Недавно в работах [1—5] была показана возможность применения ГЖХ для изучения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений. Метод требует небольшого количества полимера для исследования, позволяет сравнительно быстро получать информацию по широкому комплексу свойств. В частности, этот метод нашел применение в изучении термодинамики смешения полимеров с низкомолекулярными веществами [2, 3]. В настоящей работе методом ГЖХ определены термодинамические параметры смешения полизобутилена (ПИБ) и полибутилметакрилата (ПБМК) с рядом летучих низкомолекулярных жидкостей (НЖ).

ПБМК получен полимеризацией в бензольном растворе при 60° в присутствии азодинитрила динозамасляной кислоты. Полимер очищали двукратным переосаждением из бензола гептаном. При втором переосаждении отбирали только среднюю фракцию, которая после леофильной сушки при 0° составила 60% общей массы полученного полимера,  $M_n \approx 63\,000$  (осмометрия в толуоле),  $M_w \approx 93\,000$  (светорассеивание, толуол);  $M_w/M_n = 1,5$ ; ПИБ, промышленный  $M \approx 40\,000$ .

Исследования проводили на хроматографе ЛХМ-7А с применением детектора по теплопроводности. Принципиальная схема установки была аналогична описанной в работе [3], газ-носитель — гелий (ч.д.а), скорость 20—30 мл/мин. Точность определения удерживаемого объема  $V_g$  [6] не превышала на стандартном приборе  $\pm 5\%$ . Поэтому в схему хроматографа внесено несколько изменений: заменены манометры для определения давления на входе и выходе хроматографической колонки на ртутные с ценой деления 1 torr, заменены вентили тонкой регулировки скорости газа-носителя на более точные. Скорость последнего измеряли с точностью  $\pm 0,05$  мл/мин.

Нанесение полимера на твердый носитель (целит-545, 60—80 меш) проведено по методике, описанной в работе [7]. Полученные насадки для хроматографической колонки высушивали при 100°, 1 torr, 4 часа, а затем выдерживали в термостате хроматографа при 100° в токе гелия 24 часа (скорость 30—50 мл/мин). Количество нанесенного полимера определяли по потере массы набивки после прокаливания при 800° [8].

Оптимальные условия проведения хроматографического эксперимента находили, определяя зависимость объема удерживания от скорости газа-носителя, количества пробы НЖ, количества полимера в колонке. Найденные значения ВЭТТ были в пределах от 1,5 до 2 см. Относительная ошибка в определении  $\pm 1\%$  [9].

Константу межмолекулярного взаимодействия Флори — Хаггинаса на основе хроматографических измерений Патерсон [10] предложил рассчитывать по формуле

$$\gamma = \ln \left( \frac{273 R v_2}{P_1 V_g V_1} \right) - \left( 1 - \frac{V_1}{M_2 v_2} \right) = \frac{P_1}{R T} (B_1 - V_1), \quad (1)$$

где  $P_1$  и  $B_1$  — парциальное давление НЖ и второй вириальный коэффициент при температуре эксперимента  $T$ ,  $v_2$  — удельный объем полимера в тех же условиях,  $M_2$  — средняя молекулярная масса полимера,  $R$  — газовая постоянная,  $V_1$  — мольный объем НЖ. В области больших значений  $M_2$  второй член в правой части уравнения (1) стремится к единице, и  $\chi$  можно рассчитать без точного значения  $M_2$  и полидисперсности. В случае применения приведенных термодинамических параметров  $P_1^*$ ,  $V_1^*$ ,  $v_2^*$ , по той же формуле можно получить значения приведенного параметра Флори  $\chi^*$ .

По уравнению Патерсона рассчитаны константы  $\chi$  и  $\chi^*$  для нескольких полимеров [11—13]. В настоящей работе методом ГЖХ определены параметры взаимодействия для ПИБ и ПБМК с рядом органических НЖ, часть из которых растворяла полимеры, другие были нерасстворителями. Исследования проводили в интервале температур 30—80°. Найденные значения  $\chi$  хорошо коррелировали с литературными данными, полученными как хроматографическими, так и другими методами (табл. 1). Относительная ошибка  $\pm 3\%$ , отклонения от литературных данных не превышали  $\pm 10\%$ .

Таблица 1

**Термодинамические параметры смешения ПИБ и ПБМК с низкомолекулярными органическими жидкостями, полученные методом ГЖХ**  
(Объемная доля полимера  $\Phi_2 \rightarrow 1$ , температура 60°)

Опыт, №	Полимер	Низкомолекулярная жидкость	$\chi$	$\chi^*$	$\chi^*$ по лиг. данным [13]	$\chi_{\text{ко}}^*$	$\chi_{\text{ЭВ}}^*$	$X_{12}$ $\text{n}^2/\text{см}^2$	$\Delta \cdot 10^{-2}$
1	ПИБ	Гексан	0,59	0,76	0,72	0,58	0,18	1,38	1,3
2		Гептан	0,58	0,72	0,68	0,506	0,21	1,41	1,2
3		Циклогексан	0,38	0,52	0,55	0,417	0,1	0,91	0,27
4		Бензол	0,80	0,94	1,00	0,4	0,54	5,4	2,8
5		Четыреххлористый углерод	0,58	0,72	—	0,411	0,31	3,16	1,5
6	ПБМК	Гексан	0,84	1,07	—	0,64	0,43	3,31	—3,2
7		Гептан	0,68	0,88	—	0,55	0,47	3,16	—2,8
8		Циклогексан	0,5	0,75	—	0,48	0,4	3,84	1,3
9		Бензол	0,07	0,27	—	0,43	—0,16	—1,75	2,5
10		Этилацетат	0,52	2,13	—	0,4	0,35	3,57	0,71

Найденные из хроматографических опытов значения относятся к бесконечно разбавленным смесям НЖ в полимере, т. е. когда  $\Phi_2 \rightarrow 1$  ( $\Phi_2$  — объемная доля полимера в смеси). Такие данные имеют большое значение для изучения процессов сорбции и диффузии в полимерных материалах, а также для выбора режимов удаления растворителя при переработке растворов полимеров. Замечено было бы рассчитать из данных ГЖХ свойства смесей полимер — НЖ для более широкой области температур и концентраций. Однако экстраполяция по температуре затруднена, так как зависимость  $\chi$  от температуры в большинстве случаев нелинейна. Неоднократно отмечалось, что константа взаимодействия также меняется и с концентрацией [14].

Подобная же картина наблюдается и для приведенной константы Флори  $\chi^*$ . Как видно из рис. 1, и в этом случае для изученных систем не достигалось линеаризации функции  $\chi^* - T$ , хотя кривизна ее значительно уменьшилась. Наибольшие отклонения от прямой зависимости получены, если в качестве НЖ применяли линейные углеводороды. Значения  $\chi^*$  по порядку величин соизмеримы с  $\chi$ .

Недавно развит новый подход к описанию термодинамики растворов полимеров [15, 16]. По этой теории приведенный параметр Флори  $\chi^*$  представляется состоящим из двух компонент, первая из которых определя-

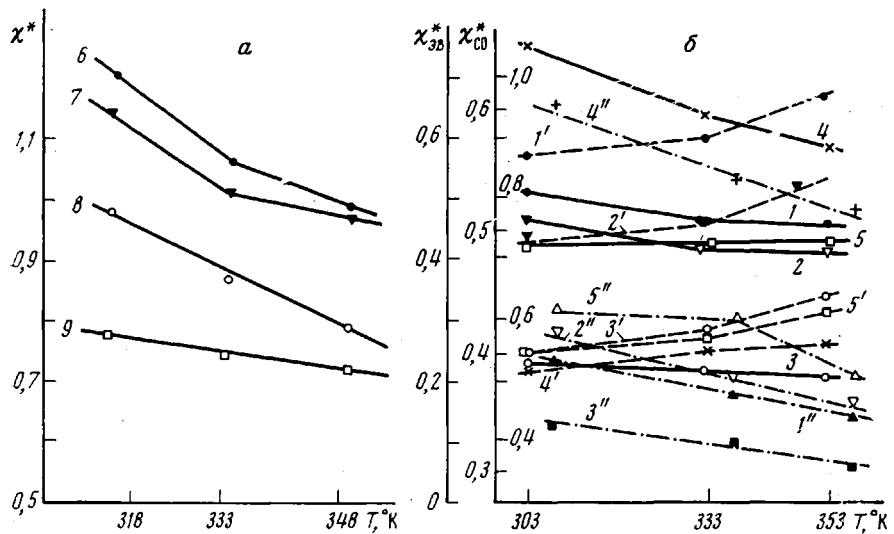


Рис. 1. Температурная зависимость  $\chi^*$  для полибутилметакрилата (6–9) (а) и  $\chi^*$  (1–5),  $\chi_{\text{ко}}^*$  (1'–5'),  $\chi_{\text{ав}}^*$  (1''–5'') (б). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам в табл. 1

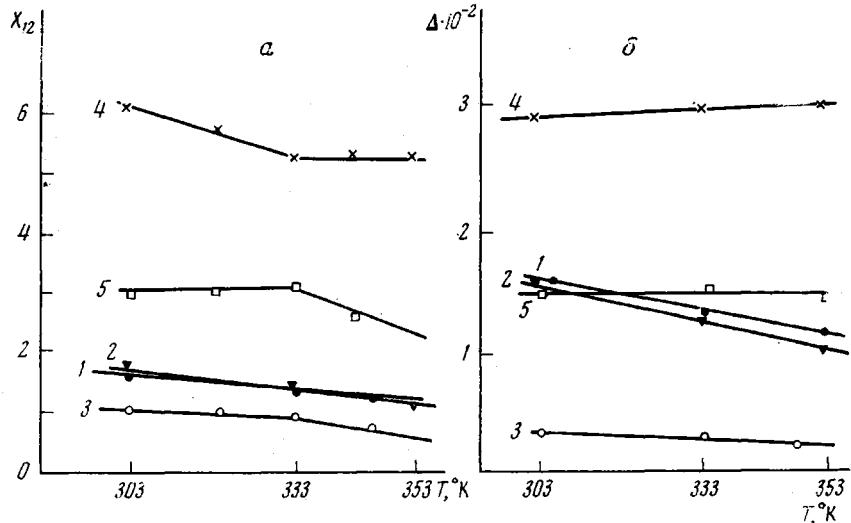


Рис. 2. Температурная зависимость энтропийных параметров взаимодействия  $X_{12}$  по Флори – Эйхенгеру (а) и Боннеру – Праузницу (б) для семейств ПИБ с некоторыми низкомолекулярными жидкостями

ется изменением свободного объема в системе при смешении, а вторая характеризует энタルпию взаимодействия

$$\gamma^* = \chi_{\text{ко}}^* + \chi_{\text{ав}}^*, \quad (2)$$

где

$$\chi_{\text{ко}}^* = \frac{P_i^* V_i}{RT} \left[ 3 \frac{T}{T_i^*} \ln \frac{\tilde{v}_i^{1/b} - 1}{\tilde{v}^{1/b} - 1} + \left( \frac{1}{\tilde{v}_i} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] \quad (3)$$

$$\chi_{\text{ав}}^* = \frac{V_i^*}{RT\tilde{v}} X_{12} \quad (4)$$

Индекс 1 относится к растворителю, 2 — к полимеру,  $P^*$ ,  $T^*$ ,  $V^*$  — приведенные параметры НЖ,  $\tilde{v}$  — фактор приведения, равный  $v/v^*$  и характери-

Таблица 2

## Термодинамические параметры смешения ПБМК с рядом органических растворителей при температурах 45 и 75°

Растворитель	Значения параметров при температурах							
	45°				75°			
	$\chi_{\text{co}}^*$	$\chi_{\text{эв}}^*$	$X_{12}^{*}$ , $\text{k}\Gamma/\text{см}^2$	$\Delta \cdot 10^2$	$\chi_{\text{co}}^*$	$\chi_{\text{эв}}^*$	$X_{12}^{*}$ , $\text{k}\Gamma/\text{см}^2$	$\Delta \cdot 10^2$
Гексан	0,63	0,6	4,38	-1,9	0,647	0,36	2,9	-4,5
Гептан	0,54	0,59	-3,75	-2,2	0,570	0,4	2,8	-3,4
Циклогексан	0,44	0,54	4,66	2,7	0,472	0,32	3,05	-0,09
Бензол	0,45	-0,17	-1,77	-1,97	0,428	-0,15	-1,72	-2,7
Этилацетат	0,36	0,42	4,08	1,26	0,444	0,3	3,19	0,42

зующий свободный объем системы, который зависит от свободного объема каждой из компонент и их объемной ( $\Phi$ ) доли,  $X_{12}$  — энталпийный параметр взаимодействия сегмента полимера с НЖ.

Наибольшее влияние на  $\chi^*$  изменение свободного объема должно оказывать в системах, где  $\Phi_1 \rightarrow 0$ , т. е. в случаях, изучаемых с помощью ГЖХ. Для рассмотренных в настоящей работе систем рис. 1 этот вклад во всех случаях составлял ~50% от определяемой величины  $\chi^*$ . Наибольшие значения по абсолютной величине наблюдались для гептана и гексана. По-видимому, различия в свободном объеме полимера и НЖ проявляются наиболее сильно. Зависимость  $\chi_{\text{co}}^*$  от температуры носила нелинейный характер, за исключением смесей ПИБ — бензол и ПБМК — этилацетат. Вклад в константу  $\chi^*$ , определяемый энталпийным параметром взаимодействия  $\chi_{\text{эв}}^*$ , почти для всех изученных систем менялся с температурой линейно. Интересно отметить, что в системах с НЖ, растворяющими полимер, этот вклад по абсолютной величине был ниже 0,5, а для нерастворителей больше 0,5. Экстраполируя уравнения (2) и (3) к  $\Phi_1 \rightarrow 1$ , получим, что приведенный параметр Флори при бесконечном разведении раствора полимера растворителем совпадает с вкладом, обусловленным энталпийным параметром взаимодействия при  $\Phi_1 \rightarrow 0$ . Таким образом, определяя термодинамические свойства хроматографическим методом при  $\Phi_2 \rightarrow 1$ , можно получить представления о свойствах бесконечно разбавленных растворов полимеров. Для описания энталпии взаимодействия сегмента полимера с НЖ введен параметр  $X_{12}$ . Как видно из рис. 2, зависимость его от температуры в изученных системах нелинейна.

Недавно Боннер и Праузниц [17] в качестве критерия межмолекулярного взаимодействия предложили использовать новую константу  $\Delta$ , смысл которой становится ясным из равенства

$$P_{12}^* = (P_1^* P_2^*)^{1/2} (1 - \Delta) \quad (5)$$

Введя это равенство в уравнение (2), авторы нашли, что

$$X_{12} = P_1^* + P_2^* - 2(P_1^* P_2^*) (1 - \Delta) \quad (6)$$

Изучение 20 различных систем полимер — растворитель показало, что  $\Delta$  остается постоянной в широком интервале концентраций при одной температуре. Интересно проследить изменение  $\Delta$  с температурой. Как видно из рис. 2, для систем ПИБ — НЖ эта константа меняется линейно с температурой, уменьшаясь с ростом последней для смесей полимера с алифатическими НЖ (гексаном, гептаном, циклогексаном). Константа  $\Delta$  не изменялась во всем диапазоне температур для системы ПИБ — четыреххлористый углерод, и незначительно возрасала, если в качестве НЖ применяли бензол.

Совершенно иная картина зависимости  $\Delta$  от температуры найдена для систем, где в качестве полимера взят ПБМК — более полярный, чем ПИБ. Сильные дипольные взаимодействия сегментов полимера с растворителем привели к отрицательному значению энталпии смешения и связанному с ней  $\chi_{\infty}$ <sup>\*</sup>. Величина  $\Delta$ , найденная для таких смесей, также отрицательная и уменьшается с ростом температуры. Зависимость  $\Delta$  от последней линейна (табл. 2).

При разработке своей теории Боннер и Праузниц полагали, что взаимодействие полимер — растворитель в идеальном растворе определяется как среднегеометрическое из плотности энергии когезии НЖ и полимера в соответствии с теорией регулярных растворов Гильдебрандта, а в реальных растворах эта величина меньше на  $\Delta$ . Для нерастворителей, по-видимому, следует ожидать, что  $\Delta$  должна быть отрицательной, а энталпия взаимодействия полимер — НЖ больше среднегеометрического из плотностей энергии когезии компонентов. Такую закономерность мы наблюдали в случае систем ПБМК — гексан и ПБМК — гептан.

Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
10 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Guillet, O. Smidsrød, Macromolecules, 3, 272, 1970.
2. R. D. Newman, J. M. Prausnitz, J. Phys. Chem., 70, 1472, 1972.
3. R. D. Newman, J. M. Prausnitz, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 19, 704, 1973.
4. А. В. Несторов, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A15, 2601, 1973.
5. S. K. Hosh, Makromolek. Chem., 143, 181, 1971.
6. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», 1970.
7. Э. Лейбнитц, Г. Г. Штруппе, Руководство по газовой хроматографии, «Мир», 1969.
8. D. E. Martire, P. Riedl, J. Phys. Chem., 72, 3478, 1969.
9. А. К. Кейлеманс, Хроматография газов, Изд-во иностр. лит., 1959.
10. D. Patterson, J. B. Tewari, H. P. Scheiber, Macromolecules, 4, 359, 1971.
11. W. P. Summers, J. B. Tewari, H. P. Scheiber, Macromolecules, 5, 12, 1972.
12. N. F. Brackmeier, R. W. McCoy, J. A. Meyer, Macromolecules, 5, 130, 1972.
13. Gu-Kwan Leung, B. E. Eichinger, J. Phys. Chem., 78, 61, 1974.
14. D. Gaeckle, Wei-Pang Kao, D. Patterson, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 69, 1849, 1973.
15. B. E. Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 1968.
16. P. J. Flory, Disc. Faraday Soc., 49, 7, 1970.
17. D. C. Bonner, J. M. Prausnitz, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 19, 943, 1973.